

Figura: Selo de Qualidade de 2001.



PROGRAMA DE ANÁLISE DE QUALIDADE DE LABORATÓRIOS DE FERTILIDADE (PAQLF) QUE USAM O MÉTODO EMBRAPA: DESEMPENHO DOS PARTICIPANTES EM 2000

Alberto Carlos de Campos Bernardi¹
Carlos Alberto Silva¹

Resumo

No ano de 2000, o desempenho dos laboratórios participantes do Programa de Análise de Qualidade de Laboratórios de Fertilidade (PAQLF) foi avaliado através dos resultados analíticos de 8 amostras de terra. Os participantes analisaram, obrigatoriamente, P e K (Mehlich-1); pH (água); Ca, Mg e Al (KCl); H + Al (acetato de Ca ou SMP); e, facultativamente, matéria orgânica (colorimétrico ou Walkey-Black) e os micronutrientes B (água quente), Cu, Fe, Mn e Zn (Mehlich-1). Os resultados foram avaliados quanto à exatidão (acerto) e precisão (repetição) e, então, se calculou o Índice de Excelência, atribuindo-se conceitos. Dos 79 laboratórios avaliados, 63% apresentaram conceitos A ou B (10 destes obtiveram conceito A), sendo habilitados ao uso do Selo de Qualidade. Foram apresentados os coeficientes de variação dos parâmetros analisados e os resultados discrepantes das 8 amostras, no ano, pelos 79 participantes. De modo geral, os parâmetros que apresentaram resultados mais variáveis foram P, Al, Ca, Mg e K. Matéria orgânica e H + Al foram intermediários e as menores variações foram observadas para pH. Para os micronutrientes, as menores variações ocorreram nas determinações de Zn.

Introdução

O Programa de Análise de Qualidade de Laboratórios de Fertilidade (PAQLF) é um programa de âmbito nacional, voluntário e coordenado pela Embrapa Solos, que incorpora os laboratórios de fertilidade de solo que utilizam o chamado método Embrapa.

Este conjunto de metodologias inclui as extrações de P e K, com a solução Mehlich-1, de Al, Ca e Mg com o KCl, as determinações do pH em água e do carbono ou da matéria orgânica por método colorimétrico, calibrado com o método Walkey-Black. Sua implementação foi produto do programa denominado *Soil Testing*, resultado do acordo de cooperação internacional entre o Ministério da Agricultura, representado pela antiga Equipe de Pedologia e Fertilidade do Solo (atualmente Embrapa Solos) e a Universidade de Carolina do Norte, com o apoio da United State Agency for International Development (USAID). Esse programa visava, principalmente, os aspectos de automação, uniformização, experimentação e calibração de métodos para as análises (Silva et al., 1998) e impulsionou, de forma significativa, a análise de solo no Brasil a partir da década de 60.

¹ Pesquisador da Embrapa Solos. Rua Jardim Botânico, 1024 CEP: 22460-000. Rio de Janeiro, RJ. E-mail: alberto@cnpes.embrapa.br; csilva@cnpes.embrapa.br.

O PAQLF teve início em 1992 e tem como objetivo proporcionar um meio de avaliação e de correção da qualidade analítica dos participantes. Atualmente, a habilitação ao uso do Selo de Qualidade (Figura 1) é também um meio de atestar o desempenho satisfatório dos participantes perante os clientes externos. O PAQLF é um dos cinco programas de qualidade de análise de solo existentes atualmente no Brasil (Cantarella et al., 2001).



Figura 1. Selo de qualidade do ano de 2001, para os participantes do PAQLF que obtiveram conceitos A e B.

Neste trabalho são apresentados os resultados da avaliação do desempenho dos laboratórios participantes no Programa de Análise de Qualidade de Laboratórios de Fertilidade (PAQLF) no ano de 2000.

Metodologia

A avaliação da qualidade dos laboratórios ocorreu durante o ano de 2000, através da análise trimestral de 2 amostras de solo para fertilidade, num total de 8 no ano. Destas amostras, 5 eram diferentes entre si e 1 delas apresentava 4 repetições, sendo identificadas com números de 63 a 70. Os resultados analíticos foram enviados à Embrapa Solos, que emitiu 5 relatórios (4 parciais e 1 relatório final).

A metodologia de avaliação baseou-se na análise obrigatória de P e K (Mehlich-1); pH (água); Ca, Mg e Al (KCl); H + Al (acetato de Ca ou SMP); e, facultativa, de matéria orgânica (método colorimétrico ou Walkey-Black), seguindo a metodologia descrita por Silva et al. (1998). Foram introduzidas, também facultativamente, as determinações dos micronutrientes: B extraído com água quente, seguindo a metodologia de Abreu et al. (1994), e de Cu, Fe Mn e Zn, com solução Mehlich-1 na relação solo/extrator de 1:5, de acordo com Silva et al. (1998).

A metodologia da avaliação do desempenho utilizada foi a descrita por Quaggio (1987). Os laboratórios foram avaliados em função da exatidão (acerto) e da precisão (reprodutibilidade) dos resultados analíticos.

A precisão dos resultados baseou-se no coeficiente de variação (CV), sendo rejeitados e recebendo asteriscos

quando estavam fora dos limites de tolerância, estabelecidos a partir da expressão:

$$\text{média} \pm a S$$

onde,

S = desvio padrão;

$\alpha = 1$, para CV > 50%;

$\alpha = 1,5$, para 20% > CV < 50%; e

$\alpha = 2,0$, para CV < 20%.

Foram realizadas três rodadas até a obtenção de CV menor que 20% para cada parâmetro analisado. Daí, foram obtidos o número total de asteriscos no ano e a média da amostra com repetição. Da soma dos asteriscos do ano e da média resultaram os asteriscos ponderados.

A Inexatidão foi obtida pela divisão do número de asteriscos ponderados pelo número de determinações avaliadas no ano. Em 2000, foram avaliados 7 parâmetros obrigatórios em 8 amostras e uma média das amostras com repetição, resultando num total de 63 determinações. A Imprecisão foi encontrada pelo CV médio dos resultados da amostra com repetição.

A partir da inexatidão e da imprecisão estimada, obtém-se o Índice de Excelência – IE através da seguinte fórmula:

$$IE = 100 - \frac{(Inexatidão + Imprecisão)}{2}$$

O IE serve como base para a classificação dos laboratórios uma vez que, a partir dele, são atribuídos conceitos da seguinte maneira: A para IE > 91; B para 71 > IE < 91; e C para IE < 71. Os participantes que obtiveram conceitos A e B foram habilitados a utilizar, no ano de 2001, o Selo de Qualidade.

Resultados

Os relatórios emitidos possibilitaram aos responsáveis técnicos avaliar o desempenho dos laboratórios e detectar as principais fontes de erro analítico ao longo do ano. Estas informações foram resumidas na Tabela 1, acompanhadas pelo número de asteriscos por amostras e os totais por parâmetros analisados. Como os valores fora dos limites de tolerância são os que recebem os asteriscos, é possível detectar os parâmetros onde está ocorrendo maior variação. A ordem decrescente do número total de asteriscos nas análises de rotina foi Ca, Mg, P, H + Al, K, matéria orgânica, Al e pH, e para os micronutrientes, Fe, Mn, B, Cu e Zn.

Tabela 1. Número de asteriscos referentes às amostras de 2000.

Amostra	Rotina								Micronutrientes					Total
	P	MO	pH	K	Ca	Mg	H+Al	Al	B	Cu	Fe	Mn	Zn	
63	6	6	13	20	12	6	6	2	9	12	19	14	11	136
64	21	9	12	20	16	17	24	8	1	12	19	16	4	179
65	22	22	3	8	16	20	12	3	6	4	15	5	4	140
66	13	6	2	18	33	19	18	13	3	6	22	13	5	171
67	31	3	3	9	18	20	15	10	3	20	42	22	24	220
68	22	11	8	2	30	23	15	7	6	14	29	11	3	181
69	5	15	9	14	16	20	14	0	4	10	28	32	11	178
70	9	6	8	25	15	16	7	8	7	15	6	10	2	134
Total	129	78	58	116	156	141	111	51	39	93	180	123	64	-

Na Tabela 2, observam-se os altos valores dos coeficientes de variação dos parâmetros analisados, nas 8 amostras do ano, pelos 79 participantes, indicando a existência de altas

discrepâncias entre os resultados, que podem ser reduzidas a partir da exclusão dos resultados fora das faixas de tolerância.

Tabela 2. Coeficientes de variação (CV%) das amostras de 2000, considerando todos os resultados e após a exclusão dos resultados discrepantes.

Amostra	Rotina								Micronutrientes				
	P	MO	PH	K	Ca	Mg	H+Al	Al	B	Cu	Fe	Mn	Zn
Total de resultados													
63	45,3	20,5	4,9	23,7	18,8	23,9	22,3	73,7	61,7	57,5	109,6	67,4	33,3
64	54,4	22,8	5,8	26,7	82,9	56,5	27,8	19,1	60,0	62,6	75,0	50,7	30,7
65	16,7	18,0	4,2	19,2	20,4	32,9	16,6	33,3	25,6	35,6	28,1	19,4	15,3
66	242,7	56,1	4,8	24,6	35,4	54,5	19,1	20,2	49,6	57,7	85,3	39,1	21,1
67	53,3	23,3	3,8	18,5	22,2	31,2	20,8	100,1	262,2	274,0	76,2	40,8	42,2
68	63,9	26,9	5,7	18,2	66,0	55,3	25,2	22,2	104,1	77,7	54,2	267,5	35,8
69	27,3	34,7	3,1	29,3	26,9	32,3	30,7	234,9	214,7	107,9	122,8	50,3	42,6
70	68,2	31,1	14,7	87,4	32,7	45,3	21,2	18,0	55,3	119,3	45,5	73,4	24,9
Média	53,2	29,0	6,8	38,4	37,0	41,0	24,5	93,8	159,1	144,7	74,7	108,0	36,4
Exclusão dos resultados discrepantes													
63	34,7	14,7	3,7	13,4	14,8	17,7	14,7	33,8	25,6	35,6	49,5	34,0	22,6
64	34,0	15,6	4,1	18,8	28,5	34,0	16,4	15,6	38,8	21,1	26,2	23,7	18,1
65	16,7	18,0	4,2	19,2	20,4	32,9	16,6	15,2	25,6	35,6	28,1	19,4	15,3
66	26,2	17,9	4,0	15,2	22,4	33,5	14,0	14,1	19,2	39,5	33,5	22,8	14,0
67	19,7	17,1	3,3	15,2	13,0	18,6	13,9	29,0	38,1	26,4	32,9	15,9	19,5
68	36,5	17,7	4,5	16,5	20,1	31,0	14,7	12,8	38,1	29,1	36,7	31,6	19,5
69	17,2	17,0	2,7	17,7	13,3	18,3	20,0	0,0	73,2	34,9	43,3	27,9	16,2
70	30,7	18,3	6,9	15,0	21,2	34,8	13,2	14,7	36,9	47,7	31,3	34,2	16,8
Média	27,0	17,0	4,2	16,4	19,2	27,6	15,4	16,9	36,9	33,7	35,2	26,2	17,8

Os valores do coeficiente de variação (CV), na primeira rodada, ficaram na faixa de 93,8% a 6,8%, sendo em ordem decrescente correspondentes a Al, P, Mg, K, Ca, matéria orgânica, H + Al e pH. Após a terceira e última rodada, com os valores discrepantes já excluídos, a faixa de valores reduziu-se para 27,6 a 4,2%. A ordem decrescente passou a ser, então, Mg, P, Ca, matéria orgânica, Al, K, H + Al e pH e, para os micronutrientes, B, Cu, Mn, Fe e Zn, com valores entre 159,1 e 36,4%. Do mesmo modo, após a eliminação dos resultados discrepantes, houve uma redução no CV médio para a faixa de 36,9 a 17,8%, e a ordem decrescente correspondeu a B, Fe, Cu, Mn e Zn. Estes resultados são semelhantes aos relatos apresentados, anteriormente, por Pérez & Meneguelli (1997), referentes ao PAQLF, e por Cantarella (1999), referentes ao Programa do Instituto Agrônomo de Campinas (IAC).

Nas Tabelas 3, 4 e 5 são apresentados os desempenhos dos participantes, no ano de 2000, para as análises de rotina obrigatórias e as facultativas. Em termos de qualidade dos resultados, neste ano, dos 79 laboratórios avaliados, 63% apresentaram conceitos A ou B, ou seja, alcançaram o padrão mínimo aceitável para o uso do selo de qualidade autorizado pela Embrapa Solos (Tabela 3).

Entre os laboratórios participantes em 2000, 10 obtiveram excelência em qualidade, ou seja, obtiveram conceito A. Quinze laboratórios não entraram na lista de classificação, uma vez que deixaram de enviar os dados referentes aos resultados analíticos de uma ou mais das 8 amostras de solo ou não realizaram todas as determinações exigidas. Em

todos os casos, a determinação não realizada foi a da acidez potencial (H + Al) (Tabela 3).

Ainda em 2000, com a introdução da avaliação voluntária dos micronutrientes B, Cu, Fe, Mn e Zn, no PAQLF, houve adesão de alguns laboratórios. Quanto à localização dos 29 laboratórios que analisaram Cu, Fe, Mn e Zn, 15 pertencem à região Centro-Oeste; 7 ao Nordeste; 6 ao Sudeste e 1 ao Norte. Com relação aos 12 laboratórios que analisaram o B, 8 pertencem à região Centro-Oeste e 4 ao Sudeste.

Dos 29 participantes que realizaram as análises de Cu, Fe, Mn e Zn, utilizando como extrator a solução de Mehlich-1, apenas 34% obtiveram conceitos A ou B (Tabela 4), sendo essa uma proporção muito abaixo do observado para as análises de rotina, indicando que grandes variações estão ocorrendo. Apenas 12 participantes realizaram a análise de B e destes, 33% obtiveram conceito A ou B (Tabela 5).

As justificativas para os resultados com maiores variações podem estar na qualidade dos reagentes e da água utilizados nas análises, e também na relação solo - extrator, pois alguns laboratórios usam a relação sugerida de 1:5, enquanto outros, o extrato obtido com a relação 1:10. Deve-se salientar que os laboratórios que adotam esta relação, provavelmente, utilizam o mesmo extrato da extração de P e K. Os problemas decorrentes desta prática são o uso de vidraria não descontaminada e de água e reagentes de qualidade inferior àqueles exigidos para a análise de micronutrientes.

Tabela 3. Desempenho dos laboratórios participantes do PAQLF 2000 nas determinações de P e K (Mehlich-1); pH (água); Ca, Mg e Al (KCl); H + Al (acetato de Ca ou SMP).

LAB	Nº de asteriscos ⁽¹⁾			Inexatidão	Imprecisão	Índice de Excelência ¹	Classif.	Conceito ⁽²⁾
	Ano	Repetição	Ponderado					
1	5	4	9	14,3	8,3	89	14	B
2	10	4	14	22,2	17,7	80	-	*
3	5	8	13	20,6	16,3	82	28	B
4	0	0	0	0,0	12,8	94	6	A
5	13	8	21	33,3	20,7	73	45	B
6	16	12	28	44,4	27,1	64	56	C
7	7	0	7	11,1	14,7	87	18	B
8	0	0	0	0,0	8,1	96	1	A
9	10	0	10	15,9	9,7	87	17	B
10	9	8	17	27,0	17,0	78	37	B
13	12	8	20	31,7	18,6	75	-	*
14	5	8	13	20,6	35,5	72	49	B
15	16	0	16	25,4	22,1	76	40	B
16	6	0	6	9,5	14,0	88	15	B
17	23	12	35	55,6	27,3	59	59	C
18	5	4	9	14,3	15,6	85	23	B
19	5	0	5	7,9	12,8	90	12	B
20	2	0	2	3,2	11,7	93	8	A
21	1	0	1	1,6	11,7	93	7	A
22	16	0	16	25,4	29,5	73	46	B
23	14	8	22	34,9	26,5	69	52	C
24	7	8	15	23,8	32,1	72	48	B
25	15	4	19	30,2	21,9	74	43	B
26	5	0	5	7,9	16,9	88	16	B
27	18	16	34	54,0	13,6	66	54	C
28	3	0	3	4,8	15,9	90	11	B
29	13	0	13	20,6	15,8	82	26	B
30	12	0	12	19,0	61,5	60	-	**
31	7	4	11	17,5	22,8	80	33	B
32	2	4	6	9,5	17,9	86	22	B
33	4	0	4	6,3	19,9	87	20	B
34	0	0	0	0,0	16,3	92	9	A
35	5	12	17	27,0	35,9	69	53	C
36	4	0	4	6,3	68,8	62	-	**
37	8	4	12	19,0	24,4	78	36	B
38	8	0	8	12,7	23,0	82	25	B
40	3	0	3	4,8	13,8	91	10	A
41	10	4	14	22,2	15,2	81	30	B
42	8	0	8	12,7	15,8	86	-	**
43	20	0	20	31,7	151,4	8	-	**
44	6	0	6	9,5	80,0	55	-	**

45	23	16	39	61,9	14,8	62	57	C
46	17	8	25	39,7	17,8	71	50	B
47	37	28	65	103,2	14,7	41	63	C
49	36	44	80	127,0	90,2	-9	64	C
51	18	20	38	60,3	25,8	57	61	C
52	10	8	18	28,6	23,4	74	42	B
53	3	0	3	4,8	4,6	95	5	A
54	11	0	11	17,5	136,3	23	.	**
55	8	12	20	31,7	21,2	74	44	B
56	8	0	8	12,7	142,2	23	.	**
57	17	8	25	39,7	15,6	72	47	B
58	4	0	4	6,3	75,4	59	.	**
59	2	0	2	3,2	6,1	95	4	A
60	9	4	13	20,6	19,4	80	32	B
61	0	0	0	0,0	8,7	96	3	A
62	8	0	8	12,7	13,9	87	21	B
63	23	20	43	68,3	37,9	47	62	C
64	6	4	10	15,9	6,7	89	13	B
65	10	0	10	15,9	21,4	81	29	B
66	10	8	18	28,6	19,9	76	41	B
67	5	0	5	7,9	25,6	83	24	B
68	5	0	5	7,9	31,9	80	31	B
69	9	0	9	14,3	11,9	87	19	B
70	2	0	2	3,2	5,0	96	2	A
72	15	0	15	23,8	21,7	77	39	B
73	16	0	16	25,4	17,8	78	35	B
75	10	0	10	15,9	20,6	82	27	B
76	14	0	14	22,2	18,8	79	34	B
78	17	0	17	27,0	17,7	78	38	B
79	17	0	17	27,0	118,6	27	.	**
80	20	8	28	44,4	39,2	58	60	C
81	19	0	19	30,2	76,2	47	.	**
82	16	8	24	38,1	22,0	70	51	C
83	16	12	28	44,4	26,4	65	55	C
84	23	16	39	61,9	17,3	60	58	C
85	21	16	37	58,7	17,7	62	.	*

⁽¹⁾ Refere-se ao número de vezes que os resultados estiveram fora do limite de tolerância.

⁽²⁾ **A** para Índice de Excelência > 91; **B** para 71 > IE < 91; e **C** para IE < 71.

(*) Ausência de conceito devido a não realização da determinação de H + AI.

(***) Ausência de conceito devido ao não envio de todos os resultados.

Tabela 4. Desempenho dos laboratórios participantes do PAQLF 2000 nas determinações dos micronutrientes Cu, Fe, Mn e Zn (Mehlich-1).

LAB	Nº. asteriscos			Inexatidão	Imprecisão	IE	Classif.	Conceito
	Ano	Repetição	Ponderado					
1	9	8	17	47,2	8,3	72	9	B
3	9	12	21	58,3	16,3	63	13	C
4	5	0	5	13,9	17,5	84	5	B
8	1	0	1	2,8	9,1	94	1	A
9	12	4	16	44,4	48,4	54	16	C
10	13	0	13	36,1	28,5	68	12	C
16	34	4	38	105,6	73,3	11	26	C
17	19	4	23	63,9	77,7	29	21	C
18	2	0	2	5,6	15,6	89	3	B
19	26	16	42	116,7	53,0	15	25	C
27	22	4	26	72,2	69,9	29	22	C
29	11	0	11	30,6	25,0	72	8	B
31	11	0	11	30,6	74,6	47	18	C
34	12	0	12	33,3	18,9	74	7	B
35	13	12	25	69,4	23,7	53	17	C
37	16	8	24	66,7	44,5	44	19	C
38	6	8	14	38,9	41,6	60	14	C
47	7	0	7	19,4	16,7	82	6	B
51	27	12	39	108,3	25,1	33	20	C
53	15	4	19	52,8	11,3	68	11	C
59	10	0	10	27,8	3,0	85	4	B
60	10	20	30	83,3	119,7	-1	28	C
62	38	16	54	150,0	35,4	7	27	C
65	20	0	20	55,6	29,5	57	15	C
66	46	24	70	194,4	47,8	-21	29	C
67	23	20	43	119,4	27,2	27	23	C
68	15	0	15	41,7	17,0	71	10	B
70	18	16	34	94,4	62,8	21	24	C
81	2	0	2	5,6	11,0	92	2	A

Tabela 5. Desempenho dos laboratórios participantes do PAQLF 2000 na determinação de micronutrientes B (água quente).

LAB	Ano	Nº asteriscos		Inexatidão	Imprecisão	IE	Classif.	Conceito
		Repetição	Ponderado					
16	0	0	0	0,0	24,1	88	2	B
27	10	4	14	155,6	11,8	16	11	C
29	11	0	11	122,2	10,3	34	8	C
38	1	0	1	11,1	70,7	59	7	C
51	6	4	10	111,1	24,7	32	9	C
53	2	0	2	22,2	18,2	80	4	B
59	0	0	0	0,0	0,1	100	1	A
62	2	0	2	22,2	45,3	66	6	C
66	2	0	2	22,2	13,9	82	3	B
67	5	4	9	100,0	82,2	9	12	C
68	7	4	11	122,2	44,8	16	10	C
80	3	0	3	33,3	28,5	69	5	C

Referências Bibliográficas

ABREU, C. A.; ABREU, M. F.; RAIJ, B. van; BATAGLIA, O. C.; ANDRADE, J. C. Extraction of boron from soil by microwave heating for ICP-EAS determination. *Communication in Soil Science and Plant Analysis*, New York, v.25, n.19/20, p.3321-3333, 1994.

CANTARELLA, H. A qualidade da análise de solo. In: SIQUEIRA, J. O.; MOREIRA, F. M. S.; LOPES, A. S.; GUILHERME, L. R. G.; FANQUIN, V.; FURTINI NETO, A. E.; CARVALHO, J. G. (Ed.). *Inter-relação fertilidade, biologia do solo e nutrição de plantas = Soil fertility, soil biology, and plant nutrition interrelationships*. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo; Lavras: Universidade Federal de Lavras - DCS, 1999. p. 321-335.

CANTARELLA, H.; WIETHOLTER, S.; BERNARDI, A. C. C.; VITTI, G. C.; CANTARUTTI, R. B.; MUNIZ, A. S.; OLIVEIRA, M. H. Programas de avaliação de qualidade das análises de solo e de planta no Brasil. *Boletim Informativo Sociedade Brasileira Ciência do Solo*, Viçosa, v. 26, n. 1, p. 20-24, 2001.

PÉREZ, D. V.; MENEGUELLI, N. A. *Programa de análise de qualidade de laboratórios de fertilidade (PAQLF) que usam o método EMBRAPA CNPS- Biênio 1994/95*. Rio de Janeiro: EMBRAPA - CNPS, 1997. 16 p. (EMBRAPA-CNPS. Pesquisa em Andamento, 3)

QUAGGIO, J. A. Programa de laboratórios de análise de solo do Estado de São Paulo. *Boletim Informativo da Sociedade Brasileira de Ciência do Solo*, Campinas, v. 12, n. 2, p. 61-69, 1987.

SILVA, F. C.; EIRA, P. A.; BARRETO, W. O.; PÉREZ, D. V.; SILVA, C. A. *Manual de métodos de análises químicas para avaliação da fertilidade do solo*. Rio de Janeiro: EMBRAPA-CNPS, 1998. 56 p. (EMBRAPA - CNPS. Documentos, 3).

Comunicado Técnico, 6



Exemplares desta edição podem ser adquiridos na:

Embrapa Solos

Endereço: Rua Jardim Botânico, 1024 Jardim Botânico - Rio de Janeiro, RJ

Fone: (21) 2274.4999

Fax: (21)2274.5291

E-mail: sac@cnps.embrapa.br

1ª edição

1ª impressão (2001): 300 exemplares

Expediente

Supervisor editorial: Jacqueline Silva Rezende Mattos

Revisão de texto: Alberto Carlos de Campos Bernardi

Tratamento editorial: André Luiz da Silva Lopes

Editoração eletrônica: Deborah Caroline da S. Vieira